

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

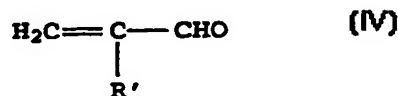
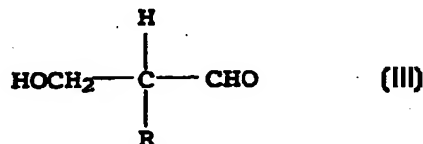
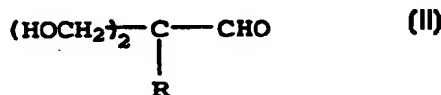
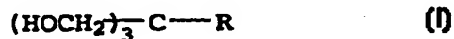
(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C07C 45/75, 47/19, 29/141, 31/22</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/28253</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>2. Juli 1998 (02.07.98)</b>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06776</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>4. Dezember 1997 (04.12.97)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 53 093.8      20. Dezember 1996 (20.12.96)    DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>KRATZ, Detlef [DE/DE]; Eckener Strasse 2, D-69121 Heidelberg (DE). STAMMER, Achim [DE/DE]; Buttstädter Strasse 6, D-67251 Freinsheim (DE). SCHULZ, Gerhard [DE/DE]; Uhlandstrasse 55, D-67069 Ludwigshafen (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING POLYALCOHOLS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYALKOHOLEN**

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing polymethylol compounds of formula (I), in which R represents a further methylol group or an alkyl group with between 1 and 22 C atoms or an aryl or alkyl aryl group with between 6 and 22 C atoms, by condensating aldehydes with between 2 and 24 C atoms with formaldehyde, using tertiary amines as catalysts, with a view to obtaining compounds of formula (II), in which R has the meaning assigned to it above. The invention further relates to a process for hydrogenating polymethylol compounds by condensation in stages. For this, a) in a first (reaction) stage, the aldehydes with 2 or more C atoms are reacted with 2 to 8 times the molar quantity of formaldehyde in the presence of a tertiary amine as catalyst; b) in a second (separation) stage, either the reaction mixture is separated into a distillation residue containing primarily the compounds of formula (II) and a distillation flow containing primarily the compounds of unreacted or partly reacted starting materials which is fed back to the first stage, or the reaction mixture of the first stage is separated into an aqueous and an organic phase by means of a phase separation device and the organic phase fed back to the first stage, and c) in a third (post-reaction distillation) stage, the distillation residue of the second stage or the aqueous phase obtained by phase separation during the second stage is subjected to a catalytic and/or heat treatment, the compound of formula (III) which has not been fully methylolized is transformed into the corresponding compound of formula (II) and into the corresponding methylene compound of formula (IV), in which R' represents hydrogen or has the meaning assigned above to R, the reaction mixture obtained in this way is distilled, and the distillation overhead product, which contains a compound of formula (IV) and unreacted formaldehyde, is fed back to the first stage. Thereafter, the still bottom of this distillation process, which essentially contains the compound of formula (II), is hydrogenated in the known manner so as to obtain the corresponding end product of formula (I).



### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polymethyloolverbindungen der Formel (I), in der R eine weitere MethyloGruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, durch Kondensation von Aldehyden mit 2 bis 24 C-Atomen mit Formaldehyd unter Verwendung von tertiären Aminen als Katalysator zu Verbindungen der Formel (II), in der R die obengenannte Bedeutung hat und deren Hydrierung, indem man die Kondensation stufenweise durchführt, wobei man a) in einer ersten (Reaktions-)Stufe die Aldehyde mit 2 oder mehr C-Atomen mit der 2- bis 8-fachen molaren Menge Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator umsetzt, b) in einer zweiten (Trenn-)Stufe entweder das Reaktionsgemisch in einen überwiegend die Verbindungen der Formel (II) enthaltenden Sumpf und einen aus überwiegend nicht umgesetzten oder teilumgesetzten Ausgangsmaterialien bestehenden Destillatstrom trennt, der in die erste Stufe zurückgeführt wird, oder das Reaktionsgemisch aus der ersten Stufe mittels einer Phasenscheidevorrichtung in eine wässrige und eine organische Phase trennt und die organische Phase in die erste Stufe zurückführt, und c) in einer dritten (Nachreaktions-Destillations-)Stufe den Sumpf der zweiten Stufe oder die in der zweiten Stufe durch Phasenscheidung erhaltene wässrige Phase einer katalytischen und/oder thermischen Behandlung unterwirft, dabei die unvollständig methylierte Verbindung der Formel (III) in die entsprechende Verbindung der Formel (II) und in die entsprechende Methylenverbindung der Formel (IV), in der R' Wasserstoff ist oder die oben für R genannte Bedeutung hat, überführt, das so erhaltene Reaktionsgemisch destilliert und das Kopfprodukt dieser Destillation, das eine Verbindung der Formel (IV) und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält, in die erste Stufe zurückführt und in an sich bekannter Weise das im wesentlichen die Verbindung der Formel (II) enthaltende Sumpffprodukt dieser Destillation zu dem entsprechenden Endprodukt der Formel (I) hydriert.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von geminalen Polymethylolverbindungen durch Kondensation von Aldehyden mit Formaldehyd und Hydrierung der erhaltenen Polymethylolalkanale, ohne Koppelproduktion von Formiaten.

10

## Stand der Technik

## Verfahren unter Bildung eines Koppelproduktes

- 15 Trimethylolpropan (TMP) wird großtechnisch in der Regel nach dem sogenannten anorganischen Cannizzaro-Verfahren hergestellt. Dabei wird n-Butyraldehyd (n-BA) mit überschüssigem Formaldehyd (FA) in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer anorganischen Base wie NaOH oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Reaktion gebracht. Neben TMP entsteht durch
- 20 Cannizzaro-Reaktion ein Äquivalent Natrium- oder Calciumformiat. Der Anfall eines anorganischen Salzes als Koppelprodukt ist in mehrfacher Hinsicht nachteilig. Erstens ist die Trennung des Salzes von TMP kompliziert und erfordert zusätzlichen Aufwand, zweitens muß das anorganische Salz - falls es nutzbringend ver-
- 25 wertet werden soll - aufgearbeitet und gereinigt werden und drittens bedeutet der Anfall eines Koppelproduktes einen Verlust der stöchiometrisch eingesetzten Mengen an Natronlauge und Formaldehyd. Außerdem sind die Ausbeuten bei dieser anorganischen Cannizzaro-Reaktion auch in Bezug auf den Butyraldehyd unbefriedigend, da im Laufe der Reaktion hochsiedende Bestandteile
- 30 gebildet werden, die nicht weiter verwertet werden können.

- Ähnliche Probleme wie für TMP geschildert liegen bei der Herstellung anderer Triole wie Trimethylolethan (aus n-Propanal
- 35 und Formaldehyd) oder Trimethylolbutan (aus n-Pentanal und Formaldehyd) vor. Wie TMP werden diese Triole unter Koppelproduktion eines anorganischen Salzes nach dem anorganischen Cannizzaro-Verfahren hergestellt. Das gleiche gilt für die Herstellung von Pentaerythrit aus Acetaldehyd und Formaldehyd. Trimethylolpropan,
- 40 Trimethylolethan und Trimethylolbutan sind Polyole, die im Kunststoffsektor zur Herstellung von Lacken, Urethanen und Polyestern vielfache Verwendung finden. Pentaerythrit ist ein in der Lackindustrie häufig eingesetztes Ausgangsmaterial und wird außerdem zur Herstellung von Sprengstoff (Pentaerythrittetranitrat)
- 45 verwendet.

## 2

Gemäß einem verbesserten Verfahren wird die Umsetzung von n-BA mit FA in Gegenwart eines tert. Amins in DE-A 1 952 738 beschrieben. Die verwendete Stöchiometrie n-BA/FA von ca. 1/6 und die Verwendung von überstöchiometrischen Mengen des Amins haben jedoch zur Folge, daß neben TMP stöchiometrische Mengen Trialkylammoniumformiat entstehen. Amin und gebildete Ameisensäure werden als organisches Salz abdestilliert und müssen somit verarbeitet und wiedergewonnen werden, um das Verfahren wirtschaftlich zu gestalten. Als Amine wurden Triethyl- und Trimethylamin verwendet.

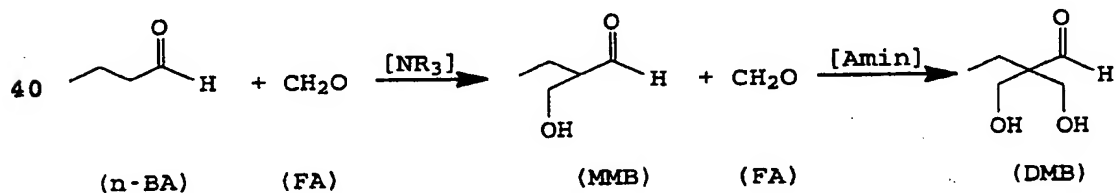
10 Eine Möglichkeit den Anfall von organischem Salz (Trialkylammoniumformiat) zu vermeiden, ist in EP-A 0 142 090, EP-A 0 289 921 und in den deutschen Patentanmeldungen Aktenzeichen P 19542035.7 und P 19542036.5 beschrieben. Dort wird ebenfalls anstatt einer anorganischen Base die Verwendung stöchiometrischer Mengen eines Trialkylamins als Base beschrieben. Das als Koppelprodukt entstehende Trialkylammoniumformiat, wird im Laufe des Prozesses in Methylformiat umgewandelt. Der Vorteil dieses organischen Cannizzaro-Verfahrens gegenüber der anorganischen Variante liegt in der erhöhten Ausbeute. Nachteilig bleibt die Tatsache, daß auch hier ein Koppelprodukt (Methylformiat) entsteht und somit ein Äquivalent Formaldehyd mehr als notwendig in dem Verfahren verbraucht wird.

25 Ein Verfahren zur Herstellung von TMP ohne jegliches Koppelprodukt war somit aus wirtschaftlicher Sicht wünschenswert.

Verfahren ohne Bildung eines Koppelproduktes

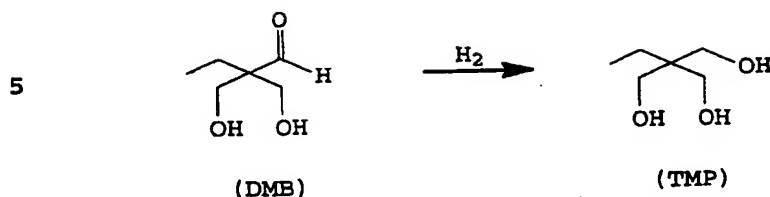
30 Gemäß den Angaben von DE-A 25 07 461 kann Dimethylolbutanal (DMB) durch Umsetzung von n-Butyraldehyd (n-BA) mit Formaldehyd (FA) in Gegenwart katalytischer Mengen eines tert. Amins über das Zwischenprodukt Monomethylolbutanal (MMB) hergestellt werden (Gleichung 1). Anschließend Hydrierung führt zu TMP (Gleichung 2).

35 Gleichung 1:



45

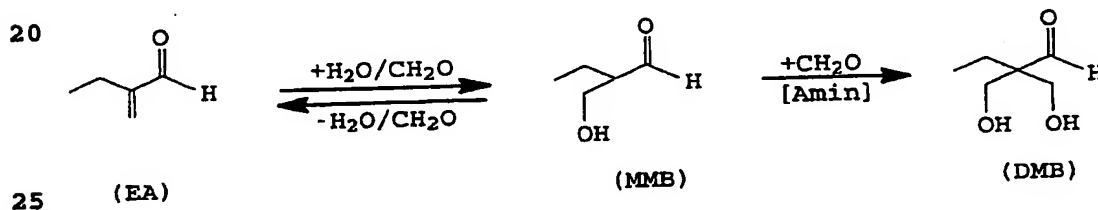
Gleichung 2:



10 Die Hydrierung des aus n-BA und FA als Zwischenprodukt gebildeten Dimethylolbutanals (DMB) zu TMP wird ebenfalls in DE-A 25 07 461 beschrieben. Aus der gleichen Schrift ist bekannt, daß aus dem intermediär gebildeten Monomethylolbutanal (MMB) durch Abspaltung von Wasser als Nebenprodukt Ethylacrolein (EA) gebildet wird. Die

15 Möglichkeit, EA über seine Rückreaktion in Gegenwart von Wasser zu verwerten (Gleichung 3), wird in Beispiel 5 erläutert.

Gleichung 3:



Die in den Beispielen erwähnten Ausbeuten zu DMB liegen bei ca. 85 %; nach Hydrierung werden TMP-Ausbeuten von 75 % (bez. n-BA) beschrieben. Eine Ausbeute bez. FA ist nicht angegeben.

30

Das Verfahren dieser Patentschrift hat den Nachteil, daß spezielle verzweigte tert. Amine (z.B. Dimethylaminoneopentanolamin), die nicht in technischen Mengen verfügbar sind, verwendet werden müssen. Mit industriell verfügbaren Aminen wie Triethyl-

35 amin werden schlechtere Ausbeuten beobachtet (57 % TMP bezüglich n-BA). Das verzweigte Amin wird in dem beschriebenen Verfahren nicht in den Prozeß zurückgeführt und führt dadurch zu erhöhten Kosten. Ebenso wird unumgesetzter n-BA und FA nicht in den Prozeß zurückgeführt.

40

Eine weitere Variante ist in DE-A 27 02 582 beschrieben, bei der man Formaldehyd in mindestens 8-fachem Überschuß gegenüber dem Aldehyd zur Aldolisierung in Gegenwart tert. Amine in Kombination mit Alkali- oder Erdalkaliverbindungen bei -5 bis 0°C

45 einsetzt. Das gebildete Aldolprodukt wird anschließend zu TMP hydriert. Als Basen werden lineare tert. Amine verwendet. In den meisten Beispielen werden zusätzlich anorganische Basen ein-

## 4

gesetzt. Die Ausbeute bei alleiniger Verwendung von Triethylamin (Beispiel 5, n-BA/FA/NEt<sub>3</sub> = 1/10/0,18) beträgt nach Hydrierung 74,6 % TMP.

- 5 Dieses Verfahren beruht auf der Verwendung eines großen Überschusses Formaldehyd und tiefer Temperaturen. Hohe FA-Mengen führen jedoch vermehrt zur Bildung von FA-Addukten der im Reaktionsgemisch vorhandenen Alkoholkomponenten (Bildung von Acetalen und Halbacetalen des FA mit DMB und MMB). Dies führt wiederum zu
- 10 einer ungünstigen Ausbeute bezogen auf eingesetzten FA. Die Verwendung anorganischer Reagenzien in der Aldolisierung führt zudem bei der späteren Aufarbeitung zu Problemen bei der Destillation von TMP. Die Einhaltung niedriger Temperaturen (-5 bis 0°C) erfordert zusätzlichen technischen Aufwand. Es werden insgesamt
- 15 18 mol-% tert. Amin eingesetzt, die nicht in den Prozeß rückgeführt werden.

Auch beim Verfahren der DE-A 28 13 201 ist wie in DE-A 27 02 582 ein hoher Überschuß an Formaldehyd kennzeichnend und eine akzeptable Ausbeute bez. n-Butyraldehyd wird nur auf Kosten des eingesetzten Formaldehyds erreicht, so daß auch dieses Verfahren unwirtschaftlich ist.

In DE-A 27 14 516 ist die Reaktion von Ethylacrolein (EA) mit

25 Formaldehyd (FA) in einem Verhältnis EA/FA von 1:8 bis 1:30 in Gegenwart basischer Katalysatoren beschrieben. Die Ausbeute an DMB wird zu 90 % bez. EA angegeben. Bezüglich eingesetztem FA ergibt sich jedoch nur eine Ausbeute von 12 %.

30 Auch hier ist aufgrund der hohen FA-Mengen als auch des hohen Einsatzes von Trialkylaminkatalysator das Verfahren nicht wirtschaftlich.

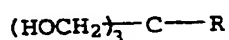
Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zu entwickeln, das

35 ohne Bildung eines Koppelproduktes die Herstellung von Polymethylolverbindungen, z.B. Trimethylolpropan aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd, in hohen Ausbeuten bezüglich n-Butyraldehyd und Formaldehyd, ermöglicht. Dieses Verfahren sollte gleichermaßen für die Herstellung anderer Polyalkohole aus den höheren und niederen homologen Alkanalen des n-Butyraldehyds geeignet sein.

40

Diese Aufgabe wurde gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Polymethylolverbindungen der Formel I

45



I,

5

in der R eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, durch Kondensation von Aldehyden mit 2 bis 24 C-Atomen mit Formaldehyd unter Verwendung von tertiären Aminen 5 als Katalysator zu Verbindungen der Formel II



10

in der R die oben genannte Bedeutung hat und deren Hydrierung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Kondensation stufenweise durchführt, wobei man

- 15 a) in einer ersten (Reaktions-)Stufe die Aldehyde mit 2 oder mehr C-Atomen mit der 2- bis 8-fachen molaren Menge Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator umsetzt,
- 20 b) in einer zweiten (Trenn-)Stufe entweder das Reaktionsgemisch in einen überwiegend die Verbindungen der Formel II enthaltenden Sumpf und einen aus überwiegend nicht umgesetzten oder teilumgesetzten Ausgangsmaterialien bestehenden Destillatstrom trennt, der in die erste Stufe zurückgeführt wird,
- 25 oder das Reaktionsgemisch aus der ersten Stufe mittels einer Phasenscheidevorrichtung in eine wäßrige und eine organische Phase trennt und die organische Phase in die erste Stufe zurückführt und
- 30 c) in einer dritten (Nachreaktions-Destillations-)Stufe den Sumpf der zweiten Stufe oder die in der zweiten Stufe durch Phasenscheidung erhaltene wäßrige Phase einer katalytischen und/oder thermischen Behandlung unterwirft, dabei die unvollständig methylierte Verbindung der Formel III

35



40

in die entsprechende Verbindung der Formel II und in die entsprechende Methylenverbindung der Formel IV



45

in der R' Wasserstoff ist oder die oben für R genannte Bedeutung hat, überführt, das so erhaltene Reaktionsgemisch destilliert und das Kopfprodukt dieser Destillation, das eine Verbindung der Formel IV und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält, in die erste Stufe zurückführt

und in an sich bekannter Weise das im wesentlichen die Verbindung der Formel II enthaltende Sumpfprodukt dieser Destillation zu dem entsprechenden Endprodukt der Formel I hydriert.

10 Im Rahmen der folgenden Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die "erste (Reaktions-)Stufe" synonym mit "(Reaktions-)Stufe", "erste Stufe" oder "Stufe a)", die "zweite (Trenn-)Stufe" synonym mit "(Trenn-)Stufe" "zweite Stufe" oder "Stufe b)" und die "dritte (Nachreaktions-Destillations-)Stufe" synonym mit "(Nachreaktions-Destillations-)Stufe" "dritte Stufe" oder "Stufe c)" bezeichnet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die rückgeführten Destillate oder die in der zweiten Stufe durch Phasenscheidung erhaltene, rückgeführte organische Phase, sofern sie wesentliche Mengen von Methylenverbindungen der Formel IV enthalten, einer Vorreaktion mit Formaldehyd und tertiärem Amin unterworfen, ehe sie mit weiterem Aldehyd mit 2 oder mehr C-Atomen in Kontakt gebracht werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Destillat oder die Destillatströme der zweiten Stufe einer thermischen Nachreaktion unterworfen und erneut destilliert und das erhaltene Destillat oder, gegebenenfalls nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation, das letzte Destillat in die Stufe a) zurückgeführt.

Somit bestehen bevorzugte Ausführungsformen des vorliegenden Verfahrens vor allem in der Anwendung einer Vorreaktion des die Methylenverbindungen der Formel IV enthaltenden Destillats mit Formaldehyd und/oder gegebenenfalls in der Durchführung einer katalytischen und/oder thermischen Nachreaktion der Destillate vor deren Rückführung in die erste Stufe und /oder gegebenenfalls in der Durchführung einer katalytischen und/oder thermischen Nachreaktion der in der oder den Destillationen entstandenen wäßrigen Destillationssümpfe. Eine alternative bevorzugte Ausführungsform besteht in der Rückführung der in der Trennstufe durch Phasenscheidung erhaltenen organischen Phase und deren Vorreaktion mit Formaldehyd und/oder gegebenenfalls in der Durchführung eine katalytischen und/oder thermischen Nachreaktion der in der Trennstufe durch Phasenscheidung erhaltenen wäßrigen Phase.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet im besonderen eine Reaktionsführung, die die quantitative Umsetzung von eingesetztem Aldehyd und die quantitative Umsetzung von intermediär gebildeten Methylenverbindungen der Formel IV zu den Verbindungen der Formel II ermöglicht. So führt die katalytische und/oder thermische Nachbehandlung in Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Rückführung des dabei erhaltenen Destillats in Stufe a) zu einer besonders günstigen Verwertung der eingesetzten Ausgangsmaterialien. Als Folge hiervon werden in Stufe a) zum einen die eigentlichen Reaktionskomponenten Aldehyd und FA eingesetzt, zum anderen die aus den Stufen b) und c) stammenden, rückgeführten Ströme, die Aldehyd, Methylenverbindung der Formel IV, Formaldehyd, Wasser und Aminkatalysator enthalten.

Überraschenderweise können diese Ströme quantitativ wieder in die Reaktion eingesetzt werden, ohne daß dabei unerwünschte Nebenkomponenten erzeugt werden. Die störungsfreie Rückführung dieser Ströme gelingt besonders gut, wenn man die Umsetzung so durchführt, daß diese Ströme zuerst in einen Vorreaktor mit frischem FA zur Reaktion gebracht werden und nachfolgend in Stufe a) die Reaktion des so erhaltenen Gemisches mit den weiteren Ausgangsverbindungen durchgeführt wird. Dieses Vorgehen der "gestaffelten Zugabe" der Reaktionskomponenten führt gegenüber dem Stand der Technik zu erheblich verbesserten Ausbeuten.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Nachreaktion des Destillationssumpfes oder der Destillationssümpfe bzw. der in der Trennstufe durch Phasenscheidung erhaltenen wäßrigen Phase, die noch monomethylolierte bzw., im Falle der Acetaldehyds, mono- und dimethylolierte Zwischenverbindungen enthalten, die hierdurch vor der Hydrierung in die betreffende vollständig methylolierte Verbindung und die betreffende Verbindung der allgemeinen Formel IV überführt werden. Dies geschieht entweder in einem getrennten Nachreaktor, gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von tertiärem Amin, oder in einer Reaktionskolonne oder in einer Kombination von beidem.

Das neue Verfahren kann diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Zur Veranschaulichung des allgemeinen Verfahrensprinzips wird dieses im folgenden anhand der Zeichnung 1 für die Herstellung von TMP schematisch erläutert:

In der ersten (Reaktions-)Stufe 1, die aus einem einzelnen oder mehreren Reaktoren, vorzugsweise aus einem Rohrreaktor oder einer

Rührkesselkaskade bestehen kann, werden die Ausgangsstoffe n-BA und FA, der vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung eingebracht wird, sowie der tert.-Amin-Katalysator, welche über die Zuführungen 2, 3 bzw. 4 eingeleitet werden, zu einem Gemisch aus den Verbindungen DMB und MMB umgesetzt, das außerdem noch nicht umgesetzten n-BA, FA und EA sowie den Amin-Katalysator und gegebenenfalls Wasser als wesentliche Bestandteile enthält. Über die Leitung 5 wird dieses Gemisch der (Trenn-)Stufe, in diesem Falle der Destillationsvorrichtung 6 zugeführt, beispielsweise einer Kolonne oder einem Dünnschichtverdampfer, in der das Gemisch destillativ in leichter und schwerer flüchtige Bestandteile aufgetrennt wird. Durch die Einstellung geeigneter Destillationsbedingungen in 6 bildet sich eine Fraktion aus Leichtsiedern, die als wesentliche Komponenten nicht umgesetzten n-BA und FA, Wasser und einen Teil des Aminkatalysators, sowie EA, das bereits im Austrag aus der (Reaktions-)Stufe enthalten ist und zusätzlich durch Abspaltung von Wasser aus MMB unter den Destillationsbedingungen gebildet wird, enthält. Diese Leichtsiederfraktion wird über Leitung 7 nach ihrer Kondensation in einem Kühler (nicht eingezeichnet) wieder in die (Reaktions-)Stufe 1 zurückgeführt. Das schwerer flüchtige Sumpfprodukt der Destillation 6, das im wesentlichen aus DMB, MMB und einem Teil des Aminkatalysators zusammengesetzt ist, gelangt über Leitung 8 in die (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9, in die gewünschtenfalls über die Leitungen 14 und 15 zusätzlich frischer FA und Aminkatalysator eingetragen wird.

Die (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9 kann aus einem oder vorzugsweise mehreren Rührkesseln oder einem oder mehreren Rohrreaktoren bestehen, an den oder die sich eine Destillationsanlage, z.B. eine Kolonne oder ein Dünnschicht- oder Sambay-Verdampfer, anschließt. In Stufe 9 wird das restliche MMB in DMB umgewandelt und das erhaltene Reaktionsgemisch anschließend durch destillative Abtrennung der Niedrigsieder Wasser, FA, EA und Aminkatalysator konzentriert. Diese Leichtsieder werden über Leitung 10 in die (Reaktions-)Stufe 1 zurückgeführt, wohingegen das schwererflüchtige DMB über Leitung 11 dem Hydrierreaktor 12 zugeführt und darin auf an sich herkömmliche Weise mit Wasserstoff (Zuleitung nicht eingezeichnet) katalytisch zu TMP hydriert wird, das über Leitung 13 ausgetragen wird. Erforderlichenfalls kann der Austrag aus dem Hydrierreaktor noch einer Reindestillation unterworfen werden. Die über die Leitungen 7 und 10 rückgeführten Ströme aus nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien, Aminkatalysator, Wasser und dem Zwischenprodukt EA werden in der (Reaktions-)Stufe 1 zusammen mit den frisch zugeführten Ausgangsmaterialien wieder wie beschrieben umgesetzt. Dabei wird die Zufuhr frischer Ausgangsstoffe und gegebenenfalls frischen

Katalysators durch geeignete, an sich herkömmliche Regelvorrichtungen vorteilhaft so eingestellt, daß sich in 1 ein stationäres Gleichgewicht ausbildet. Gegebenenfalls in Form wäßriger FA-Lösung kontinuierlich zugeführtes Wasser kann über Leitung 16 ausgeschleust werden. Eine solche Wasserausschleusung ist für die erfolgreiche Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht zwingend, hat aber den Vorteil, daß das Volumen der im Hydrierreaktor 12 zu hydrierenden DMB-Lösung verringert wird. Das Wasser kann selbstverständlich auch nach dem Hydrierreaktor 12 destillativ abgetrennt werden. Da die über Leitung 7 und 10 rückgeführten Verbindungen in 1, entsprechend dem sich darin ausbildenden stationären Gleichgewicht umgesetzt werden, wobei praktisch keine Nebenprodukte entstehen, kommt es in der Gesamtbilanz des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem praktisch quantitativen Umsatz der eingesetzten Ausgangsmaterialien und zu einer Selektivität für die Bildung von TMP von über 90 %, bezogen auf Butyraldehyd.

Alternativ zur vorstehend beschriebenen Arbeitsweise kann im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft auch so vorgegangen werden, daß man das über Leitung 5 aus der (Reaktions-)Stufe 1 ausgetragene Reaktionsgemisch einem Phasenscheide-Apparat 6a statt einer der Destillationsanlage 6 zuführt und in dieser Phasenscheidevorrichtung den zweiphasigen Reaktionsaustrag in eine wäßrige und eine organische Phase trennt. Diese Arbeitsweise ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgemisch aus Reaktionsstufe 1 in zwei flüssigen Phasen anfällt, was in der Regel der Fall ist. Liegt der Reaktionsaustrag aus 1 hingegen in homogener flüssiger Form vor, so können daraus, z.B. durch Wasserezusatz, zwei Phasen erzeugt werden. Da eine quantitative Trennung von organischer und wäßriger Phase in der Phasenscheidevorrichtung 6a der (Trenn-)Stufe für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht zwingend ist, werden an die Art des zu verwendenden Phasenscheide-Apparates keine besonderen technischen Anforderungen gestellt, d.h. es können üblicherweise für Flüssig-Flüssig-Trennungen angewandte Phasenscheidevorrichtungen, wie sie in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 560 bis 565, Verlag Chemie, Weinheim 1972 beschrieben sind, z.B. Absetzbehälter, Zentrifugen oder Kolonnen mit Einbauten zur Verbesserung der Phasentrennung, wie Siebboden- oder Füllkörperkolonnen aber auch Kolonnen mit rotierenden Einbauten verwendet werden.

Die bei der Phasenscheidung erhaltene organische Phase, die als wesentliche Komponenten EA, nicht umgesetzten Butyraldehyd und geringere Mengen an Aminkatalysator, FA, MMB, Wasser und DMB enthält, wird wieder in die (Reaktions-)Stufe 1 zurückgeführt und

die wäßrige Phase, die als wesentliche Komponenten DMB, geringere Mengen MMB sowie FA und Aminkatalysator enthält, wird der (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9 zugeführt. Daraus ergibt sich, daß im Falle der Verwendung einer Phasenscheidevorrichtung 6a anstelle einer Destillationsapparatur 6 die bei der Phasenscheidung erhaltene organische Phase auf analoge Weise wie die Leichtsieder und die wäßrige Phase auf analoge Weise wie das höchsiedende Sumpfprodukt im Falle der Anwendung einer Destillationsvorrichtung 6 im weiteren Verfahrensgang weiterverarbeitet werden.

Im einzelnen geht man bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft so vor, wie dies unter Einbeziehung bevorzugter und/oder alternativer Ausführungsformen anhand von Zeichnung 2 beispielhaft für die Herstellung von TMP aus n-BA und FA schematisch erläutert wird. Soweit die Vorrichtungen in Zeichnung 2 den Vorrichtungen in Zeichnung 1 direkt entsprechen, werden hierfür die gleichen Bezugszeichen verwendet.

In dem vorgeschalteten Reaktor 17, für die Zwecke dieser Anmeldung auch einfach als "Vorreaktor" bezeichnet, dem über die Leitungen 18 und 19, frischer FA, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung und soweit für die Einstellung gleichbleibender Betriebsbedingungen während des Dauerbetriebs des Verfahrens erforderlich, frischer tert.-Amin-Katalysator zudosiert wird, werden die über die Leitungen 20 und/oder 23 aus der (Trenn-)Stufe 6, gemäß Zeichnung 1 rückgeführten Leichtsieder, die nicht umgesetzten n-BA und FA, sowie gebildetes EA, außerdem Wasser und Aminkatalysator als wesentliche Bestandteile enthalten, sowie über Leitung 10 aus der (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9, gemäß Zeichnung 1, rückgeführtes FA/Wassergemisch, das gegebenenfalls ebenfalls noch Aminkatalysator enthält, umgesetzt.

Im Vorreaktor 17 können die Edukte z.B. in folgenden Molverhältnissen vorliegen: Das Molverhältnis n-BA:EA kann je nach eingestelltem n-BA-Umsatz oder dem in den Destillationsvorrichtungen 21 und 28 eingestellten Rücklaufverhältnis stark schwanken und beträgt zwischen 1:1000 und 1000:1; das Molverhältnis (n-BA + EA)/FA beträgt im allgemeinen 1:0,01 bis 1:50, bevorzugt 1:2 bis 1:20 und die Menge an tertiärem Amin wird in der Regel so gewählt, daß der pH-Wert der Reaktionsmischung 5 bis 12, bevorzugt 6 bis 11, beträgt.

Die Gesamtkonzentration der Lösung der organischen Bestandteile in Wasser beträgt im Vorreaktor 17 im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%. Die Reaktion wird im

## 11

allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 100°C, bevorzugt von 15 bis 80°C durchgeführt und die Verweilzeit wird - in Abhängigkeit von der Temperatur - im allgemeinen auf 0,25 bis 12 Stunden eingestellt.

5

- Der Austrag aus dem Vorreaktor 17, der als wesentliche Bestandteile nicht umgesetzten FA und n-BA, EA, MMB und DMB sowie den Aminkatalysator und Wasser enthält, wird über Leitung 63, der (Reaktions-)Stufe 1 zugeführt, die ein Rührkessel, ein Rohrreaktor oder vorzugsweise eine Rührkesselkaskade sein kann. In die (Reaktions-)Stufe 1 wird über Leitung 3 frischer n-BA und erforderlichenfalls zur Einregulierung des stationären Gleichgewichts oder des pH-Wertes in 1, zusätzlich Aminkatalysator über Leitung 4 zudosiert. Im Falle der Verwendung einer Rührkesselkaskade kann diese Dosierung so erfolgen, daß entweder nur der erste Rührkessel der Kaskade, ein Teil der Rührkessel oder alle Rührkessel mit n-BA bzw. dem tert. Amin über die Leitungen 3 bzw. 4 beschickt werden. Die Zugabe des tert.amins erfolgt in der Regel so, daß der pH-Wert wiederum 5 bis 12, bevorzugt 6 bis 11 beträgt. Bei Verwendung eines Rohrreaktors kann an verschiedenen Stellen des Rohres Aminkatalysator nachdosiert werden, um über die Länge des Reaktionsrohres den gewünschten pH-Bereich einzuregulieren.
- 25 Das Molverhältnis von frisch zugesetztem n-BA in 1 zu der im Vorreaktor 17 hinzugefügten Menge FA beträgt zweckmäßigerweise zwischen 1:2 und 1:5, bevorzugt 1:2 bis 1:3,5. Der noch im Überschuß im Austrag aus dem Vorreaktor 17 vorhandene FA reagiert in (Reaktions-)Stufe 1 mit n-BA im wesentlichen zu DMB. Die Menge an
- 30 in den Vorreaktor 17 und in die (Reaktions-)Stufe 1 eingespeistem tert.-Aminkatalysator bezüglich des in die (Reaktions-)Stufe 1 eingetragenen n-BA beträgt in der Regel 0,001 bis 0,2, bevorzugt 0,01 bis 0,07 Äquivalente, d.h. das Amin wird in katalytischen Mengen eingesetzt. Die Gesamtkonzentration der organischen Bestandteile in der wäßrigen Reaktionsmischung beträgt im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%. Die Reaktion wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 100°C, bevorzugt 15 bis 80°C durchgeführt. Die Verweilzeit wird - in Abhängigkeit von der Temperatur - in der Regel auf 0,25 bis 12 Stunden
- 40 eingestellt.

- Der Austrag aus (Reaktions-)Stufe 1, der im wesentlichen DMB, geringere Mengen MMB und EA, überschüssigen FA, geringe Mengen nicht umgesetzten n-BA, Wasser und Amin-Katalysator enthält,
- 45 wird über Leitung 5 der (Trenn-)Stufe 6 zugeführt, die wie bei der Erläuterung von Zeichnung 1 geschildert konzipiert sein kann oder alternativ, wie im folgenden geschildert ausgestaltet sein

## 12

kann, wobei die Gesamtheit der von der Klammer mit dem Bezugszeichen 6 in Zeichnung 2 umfaßten Apparaturen und Reaktoren, definitionsgemäß als zur (Trenn-)Stufe b), entsprechend (Trenn-)Stufe 6 gemäß Zeichnung 1, gehörig zu betrachten sind.

5

Der Austrag aus (Reaktions-)Stufe 1 wird bei Eintritt in die (Trenn-)Stufe 6 zunächst über Leitung 5 der Destillationsvorrichtung 21 aufgegeben, die z.B. eine Kolonne, ein Dünnschicht- oder Sambay-Verdampfer sein kann, worin der Austrag aus 1 destillativ in Leichtsieder, die über Kopf oder aus dem oberen Teil der Destillationsvorrichtung 21 ausgetragen werden, und Hochsieder, die als Sumpfprodukt anfallen und aus dem unteren Teil der Destillationsvorrichtung 21 abgezogen werden, aufgetrennt. Die Destillation wird auf an sich herkömmliche Weise im allgemeinen bei 50 bis 200°C, vorzugsweise bei 90 bis 160°C und bei einem Druck von im allgemeinen 0,1 mbar bis 10 bar, vorzugsweise von 0,5 bis 5 bar, insbesondere bei Atmosphärendruck, durchgeführt. Die über Kopf oder dem oberen Teil der Destillationsvorrichtung 21 über Leitung 22 abgezogenen Leichtsieder enthalten als wesentliche Komponenten nicht umgesetzten n-BA und FA, EA, sowie Wasser und Aminkatalysator, wohingegen die aus dem Sumpf oder unteren Teil der Destillationsvorrichtung 21 über Leitung 24 abgeführten Hochsieder als wesentliche Komponenten DMB, eine geringere Menge MMB sowie Restmengen an Wasser, FA und Amin-Katalysator enthalten. Der Gehalt von DMB im aus 21 ausgetragenen hochsiedenden Produkt beträgt im allgemeinen 5 bis 90 Gew.-%.

Das in der Destillationsvorrichtung 21 erhaltene hochsiedende Gemisch wird über die Leitungen 24 und 8 der (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9 zugeführt, wohingegen das Leichtsiedergemisch vollständig oder als Teilstrom über die Leitungen 22 und 23 in den Vorreaktor 17 zurückgeführt werden kann und/oder über die Leitungen 22 und 25 nach Kondensation dem Reaktor 26, der z.B. ein Rührkessel, eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor sein kann, zugeführt werden kann, wo es einer Nachreaktion bei im allgemeinen 10 bis 100°C, vorzugsweise 15 bis 80°C, für eine Zeitdauer von im allgemeinen 0,25 bis 12 Stunden unterworfen wird, bei der der im Destillat befindliche Amin-Katalysator die Umsetzung der im Destillat befindlichen Komponenten n-BA, EA und FA zu DMB und MMB bewirkt. Der Austrag aus dem Nachbehandlungsreaktor 26 wird über Leitung 27 in die Destillationsvorrichtung 28 geleitet, in der analog zur Destillation in Destillationsvorrichtung 21 wieder eine destillative Trennung in Leichtsieder und Hochsieder erfolgt, wobei die Leichtsieder über Leitung 20 wieder in den Vorreaktor 17 zurückgeführt und die Hochsieder über die Leitungen 29 und 8 in die (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9 geleitet werden.

- Die voranstehend geschilderte Sequenz aus Nachreaktion/Destillation des Leichtsiederdestillats aus Destillationsvorrichtung 21 kann im Rahmen der (Trenn-)Stufe b), entsprechend der (Trenn-)Stufe 6 gemäß Zeichnungen, gewünschtenfalls mehrfach wiederholt werden. Diese Nachreaktion/Destillation-Sequenz im Rahmen der (Trenn-)Stufe 6 kann eine Alternative oder Ergänzung zur direkten Rückführung der Leichtsieder aus Destillationsvorrichtung 21 über die Leitungen 22 und 23 in den Vorreaktor 17 sein, die je nach Art der herzustellenden Polymethylolverbindung gleichwertig oder von Vorteil bezüglich einer direkten Rückführung sein kann. Die Rückführung der Leichtsieder aus (Trenn-)Stufe 6 in den Vorreaktor 17 ist eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens - selbstverständlich können die aus der (Trenn-)Stufe 6 rückgeführten Leichtsiederströme, vollständig oder als Teilströme, auch direkt in die (Reaktions-)Stufe a), entsprechend (Reaktions-)Stufe 1 in den Zeichnungen, zurückgeführt werden.
- 20 Je nachdem welche der vorstehend geschilderten Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens angewandt wird, werden entweder die Hochsieder aus der Destillationsvorrichtung 21 über die Leitungen 24 und 8 oder die aus den Destillationsvorrichtungen 21 und 28 stammenden, über die Leitungen 24 und 29 vereinigten Hochsieder über Leitung 8 dem Nachbehandlungsreaktor 30 der (Nachreaktions-Destillations-)Stufe c), entsprechend der (Nachreaktions-Destillations-)Stufe 9 in den Zeichnungen, zwecks Vervollständigung der Umsetzung des im Hochsiedergemisch enthaltenen MMB mit FA zu DMB, zugeführt.
- 30 Wird anstelle der Destillationsvorrichtung 21 bei der anhand von Zeichnung 2 erläuterten Verfahrensausgestaltung eine Phasenscheidevorrichtung 21a verwendet, so kann mit der bei der Phasenscheidung erhaltenen organischen Phase, deren chemische Zusammensetzung in etwa der bei der Erläuterung von Zeichnung 1 beschriebenen Zusammensetzung entspricht, im weiteren Verfahrensgang auf analoge Weise wie mit den bei Verwendung einer Destillationsvorrichtung 21 erhaltenen Leichtsiedern verfahren werden und die bei der Phasenscheidung in 21a erhaltene wäßrige Phase kann im weiteren Verfahrensgang auf analoge Weise wie das bei Verwendung einer Destillationsvorrichtung 21 erhaltene hochsiedende Sumpfprodukt weiterbehandelt werden.
- 45 Im Nachbehandlungsreaktor 30, der z.B. ein Rührkessel oder vorzugsweise eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor sein kann, wird das Hochsiedergemisch für eine Zeitdauer von im allgemeinen 0,1 bis 5 Stunden, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Stunden, auf im

allgemeinen 30 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 150°C erhitzt. Dabei bewirkt der im Hochsiedergemisch immer noch in katalytisch wirksamen Mengen enthaltene Amin-Katalysator bei der eingestellten Nachreaktionstemperatur die praktisch vollständige Umsetzung von MMB mit noch im Hochsiedergemisch vorhandenem FA oder gegebenenfalls über Leitung 15 zusätzlich eingetragenen FA zu DMB. Teilweise liegt der FA im Hochsiedergemisch auch in Form von Halbacetalen an MMB und DMB gebunden vor, aus denen er im Zuge dieser katalytischen und/oder thermischen Nachbehandlung freigesetzt wird, wodurch er zur Umwandlung von MMB zu DMB wieder zur Verfügung steht.

Die vorstehende Nachbehandlung und Nachreaktion der Hochsieder im Reaktor 30 kann beschleunigt und gewünschtenfalls unter milderer Bedingungen ausgeführt werden, wenn das Hochsiedergemisch unter Zugabe einer Base über Leitung 14, vorzugsweise des bei der Aldolisierung verwendeten tertiären Amin-Katalysators auf einen pH-Wert von 5 bis 12, bevorzugt 6 bis 11 gebracht wird und dann im vorstehend genannten Temperaturbereich behandelt wird. Anstatt eines niedermolekularen tertiären Amins können hierzu auch polymere tert. Amine, beispielsweise basische Ionenaustauscher, eingesetzt werden.

Der Austrag aus dem Nachreaktions-Reaktor 30 wird über Leitung 32 in eine Destillationsvorrichtung 33, beispielsweise einen Dünnschicht- oder Sambay-Verdampfer überführt und dort destillativ in hochsiedendes DMB und Leichtsieder, die als wesentliche Komponenten FA, Wasser, Amin-Katalysator und gegebenenfalls neu gebildetes EA enthalten, getrennt, wobei die Leichtsieder über Kopf oder aus dem oberen Teil der Destillationsvorrichtung abgezogen und über Leitung 10 z.B. in den Vorreaktor 17 und/oder gewünschtenfalls direkt in die (Reaktions-)Stufe 1 zurückgeführt werden können, wobei das hochsiedende DMB aus dem Sumpf oder unteren Teil der Destillationsvorrichtung 33 über Leitung 11 in den über Leitung 62 mit Wasserstoff versorgten Hydrierreaktor 12, eingeleitet wird. Falls gewünscht, kann die Destillation so gestaltet werden, daß ein Teilstrom, der im wesentlichen Wasser enthält, kondensiert und ausgeschleust wird.

Das nunmehr nahezu ausschließlich DMB als Reaktionsprodukt enthaltende hochsiedende Produkt aus 33, dessen Gehalt an DMB 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 75 Gew.-% beträgt, wird im Hydrierreaktor 12 katalytisch hydriert. Als Hydrierkatalysatoren eignen sich insbesondere Kupfer-haltige Trägerkatalysatoren wie sie z.B. in WO 95/32171 beschrieben sind. Ebenso sind Katalysatoren, wie sie in EP-A 44 444, EP-A 44 412 oder DE-A 19 57 592 beschrieben sind, geeignet. Die Hydrierung erfolgt zweckmäßigerweise konti-

nuierlich, z.B. in einem mit einer Katalysatorschüttung gefüllten Reaktorrohr, bei dem die Reaktionslösung über die Katalysatorschüttung z.B. in Rieselfahrweise oder im Bereich der Übergangsströmung, wie in DE-A 19 41 633 oder DE-A 20 40 501 beschrieben, 5 geleitet wird. Es kann vorteilhaft sein, einen Teilstrom des Reaktionsaustrages, gegebenenfalls unter Kühlung, zurückzuführen und wieder über das Katalysatorfestbett zu leiten. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die Hydrierung in mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren durchzuführen, beispielsweise in 2 bis 4 10 Reaktoren, wobei in den einzelnen Reaktoren vor dem letzten Reaktor, die Hydrierreaktion nur bis zu einem Teilumsatz von z.B. 50 bis 98 % durchgeführt wird und erst im letzten Reaktor die Hydrierung vervollständigt wird. Dabei kann es zweckmäßig sein, den Hydrieraustrag aus dem vorangehenden Reaktor vor dessen 15 Eintritt in den nachfolgenden Reaktor zu kühlen, beispielsweise mittels Kühlvorrichtungen oder durch Eindüsen kalter Gase, wie Wasserstoff oder Stickstoff oder Einleiten eines Teilstroms an kalter Reaktionslösung.

20 Die Hydriertemperatur liegt im allgemeinen zwischen 50 und 180°C, bevorzugt 90 und 140°C. Als Hydrierdruck werden im allgemeinen 10 bis 250 bar, bevorzugt 20 und 120 bar angewandt.

Die Hydrierung kann unter Zugabe eines inerten Lösungsmittels 25 durchgeführt werden. Als Lösungsmittel sind cyclische Ether, wie THF oder Dioxan, als auch acyclische Ether einsetzbar, ebenso niedere Alkohole z.B. Methanol, Ethanol oder 2-Ethylhexanol.

Im übrigen können beliebige Hydriermethoden angewendet und 30 Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, wie sie für die Hydrierung von Aldehyden üblich und in der Standardliteratur eingehend beschrieben sind.

Das so erhaltene Roh-TMP kann in an sich üblicher Weise durch 35 Destillation gereinigt werden (nicht eingezeichnet).

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit oder ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern durchgeführt werden. Der Zusatz von Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern 40 kann sich insbesondere bei der Verwendung langkettiger Aldehyde als Ausgangsmaterialien als vorteilhaft erweisen. Durch den Einsatz von Lösungsmitteln die geeignete, niedrigsiedende azeotrope Gemische mit den leichtsiedenden Verbindungen bei den einzelnen Destillationen des erfindungsgemäßen Verfahrens bilden, kann 45 gegebenenfalls der Energieaufwand bei diesen Destillationen erniedrigt und/oder die destillative Abtrennung der Leichtsieder von den hochsiedenden Verbindungen erleichtert werden.

Als Lösungsmittel sind z.B. cyclische und acyclische Ether wie THF, Dioxan, Methyl-tert.butylether oder Alkohole wie Methanol, Ethanol oder 2-Ethylhexanol geeignet.

- 5 Die im Vorreaktor, der (Reaktions-)Stufe, der (Trenn-)Stufe und der (Nachreaktions-Destillations-)Stufe vorstehend im einzelnen beschriebenen Umsetzungen können bei einem Druck von im allgemeinen 1 bis 30 bar, vorzugsweise 1 bis 15 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar, zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des be-  
10 treffenden Reaktionssystems, durchgeführt werden.

Das neue Verfahren ist auf praktisch alle Alkanale mit einer Methylengruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe anwendbar. Es können aliphatische Aldehyde mit 2 bis 24 C-Atomen als Ausgangsmaterialien verwendet werden, die geradkettig oder verzweigt sein oder auch alicyclische Gruppen enthalten können. Ebenso können araliphatische Aldehyde als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, vorausgesetzt daß sie eine Methylengruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe enthalten. Im allgemeinen werden Aralkylaldehyde  
20 mit 8 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 12 C-Atomen als Ausgangsmaterialien verwendet, beispielsweise Phenylacetaldehyd. Bevorzugt werden aliphatische Aldehyde mit 2 bis 12 C-Atomen, beispielsweise 3-Ethyl-, 3-n-Propyl-, 3-Isopropyl-, 3-n-Butyl-, 3-Isobutyl-, 3-sek.-Butyl-, 3-tert.-Butyl-butanal sowie ent-  
25 sprechende -n-pentanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 4-Ethyl-, 4-n-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-n-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-sek.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-pentanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 5-Ethyl-, 5-n-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-n-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sek.-Butyl-, 5-tert.-Butyl-n-hexanale, -n-heptanale; 3-Methyl-  
30 hexanal, 3-Methyl-heptanal; 4-Methyl-pentanal, 4-Methyl-heptanal, 5-Methyl-hexanal, 5-Methylheptanal; 3,3,5-Trimethyl-n-pentyl-, 3,3-Diethyl-pentyl-, 4,4-Diethylpentyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3-Dimethyl-n-pentyl-, 5,5-Dimethylheptyl-, 3,3-Dimethylheptyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl, 3,4-Dimethylheptyl-, 3,5-Dimethylheptyl-,  
35 4,4-Dimethylheptyl-, 3,3-Diethylhexyl-, 4,4-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-, 3,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Diethylhexyl-, 3-Methyl-4-ethylpentyl, 3-Methyl-4-ethylhexyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4,4-Trimethyl-pentyl-, 3,3,4-Trimethylhexyl-, 3,4,4-Trimethylhexyl-,  
40 3,3,4,4-Tetramethylpentylaldehyd; insbesondere  $C_2$ - bis  $C_{12}$ -n-Alkanale.

Besonders bevorzugt werden Acetaldehyd zur Herstellung von Pentaerythrit, Propionaldehyd zur Herstellung von Trimethyloläthan,  
45 n-BA zur Herstellung von TMP und n-Pentanal zur Herstellung von Trimethylolbutan als Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Anstelle der Alkanale können auch Verbindungen der Formel IV, z.B. Acroleine, wie Acrylaldehyd (Acrolein); 2-Methylacrylaldehyd, 2-Ethylacrylaldehyd, 2-Propylacrylaldehyd, 2-Butylacrylaldehyd, 2-Pentylacrylaldehyd, 2-Isopropylacrylaldehyd, 2-Isobutylacrylaldehyd, 2-Hexylacrylaldehyd, 2-Heptylacrylaldehyd, 2-Dodecylacrylaldehyd, 2-Pentadecylacrylaldehyd, 2-Methoxyacrylaldehyd, 2-Ethoxyacrylaldehyd, 2-Propoxyacrylaldehyd oder 2-Butoxyacrylaldehyd, eingesetzt werden. Von diesen werden 2-Methylacrolein, 2-Ethylacrolein und 2-Propylacrolein bevorzugt. Gleichermäßen kann Acrolein vorteilhaft zur Gewinnung von Pentaerythrit eingesetzt werden.

Wie sich aus der eingangs angegebenen Gleichung 3 ergibt, ist bei Verwendung der Acroleine der allgemeinen Formel IV als Einsatzstoff ein Äquivalent weniger FA für die vollständige Umsetzung zu Verbindungen der Formel II erforderlich als beim Einsatz der entsprechenden gesättigten Aldehyde.

Als tert. Amine kommen an sich bezüglich ihrer Eignung für die Kondensation von Aldehyden mit Formaldehyd bekannte Amine, wie sie z.B. in DE-A 28 13 201 und DE-A 27 02 582 beschrieben sind, in Betracht. Besonders bevorzugt sind Tri-n-alkylamine, wie Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin und insbesondere Trimethylamin.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch hohe Ausbeuten bezogen sowohl auf den Ausgangsaldehyd als auch auf den Formaldehyd aus und führt zu sehr geringen Verlusten an Aminkatalysator. Aufgrund des Arbeitens bei relativ niedrigen pH-Werten findet keine Cannizzaro-Reaktion statt, wodurch die Bildung von Formiatsalzen als Koppelprodukt vermieden wird.

#### Beispiele

#### 35 Beispiele 1 bis 4: Ansatzweise Arbeitsweise

##### Beispiel 1

288 g n-Butyraldehyd (4 mol) wurden mit 3000 g 10%igem Formaldehyd (10 mol) und 26 g 45%igem Trimethylamin (0,2 mol) bei 25°C 5 h gerührt. In der Reaktionslösung fand man danach 0,7 mol n-BA (Umsatz n-BA = 82,5 %) und 0,5 mol EA (Selektivität zu EA = 15 %). Die Reaktionslösung wurde eingeeengt, indem bei Normaldruck über einen Sambil-Verdampfer (140°C) bei einem Zulauf von 10 ml/h Leichtsieder und Wasser abdestilliert wurden. Man erhielt 1195 g Destillat und 2119 g Sumpf, der erneut am Sambil-Verdampfer eingeeengt wurde. Es entstanden 795 g Destillat

18

und 1324 g Sumpf. Dieser Sumpf wurde ein drittes mal am Sambah-Verdampfer eingeengt. Man erhielt 494 g Destillat und 830 g Sumpf. Die vereinigten Destillate (2484 g) wurden bei 30°C 5 h gerührt und wiederum durch Verdampfen am Sambah-Verdampfer (140°C) eingeengt. Daraus wurden 1435 g Sumpf und 1049 g Destillat erhalten, das wie in Beispiel 2 beschrieben, weiterverarbeitet wurde.

Die erhaltenen vereinigten Sumpfe (2265 g DMB-Lösung, pH 4,1), die kein n-BA oder EA enthielten, wurden einer kontinuierlichen Hydrierung unterworfen. Dazu wurde die Reaktionslösung zusammen mit Wasserstoff bei einem Druck von 30 bar in einen auf 90°C beheizten Rohrreaktor gepumpt, der mit 100 ml eines Kupfer auf SiO<sub>2</sub>-Katalysators, der 25 Gew.-% Kupfer, berechnet als Cu und 75 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthielt und nach dem Verfahren gemäß WO95/32171 hergestellt worden war, gefüllt war. Die zu hydrierende Lösung wurde in Rieselfahrweise über die Katalysatorschüttung geleitet und ein Teil des noch unter Druck stehenden Reaktionsaustrages wurde in den Reaktor zurückgeführt (Kreislauffahrweise). Eine dem Zulauf entsprechende Menge wurde dem Reaktor kontinuierlich entnommen, entspannt und in einer Vorlage aufgefangen.

Der gesamte Hydrieraustrag wurde schließlich destilliert. Leichtsieder wurden mittels quantitativer Gaschromatographie (GC) erfaßt, Zwischensieder, TMP und höhere Kondensationsprodukte, umfassend Oligomere wie Di-Trimethylolpropan oder TMP-EA-TMP-Trimere, wurden ausgewogen:

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
30	Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage
	g	25,6	2,9	2,5	8,3	375
	mol	0,8	0,04	0,03	0,08	2,8
						8
						0,06

35

(MeOH: Methanol; n-BuOH: n-Butanol; Me-BuOH: 2-Methylbutanol; Diol: 3-Ethylpropandiol-1,3; TMP: Trimethylolpropan; höhere Kondensationsprodukte als TMP-Äquivalente bewertet)

40

bez. n-BA bzw. FA Äquivalente im Hydrieraustrag \*)

TMP-Ausbeute (bez. n-BA):	70 %	90 %
Ausbeute (bez. FA):	56 %	84 %

45

19

*) Definition der Äquivalente	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
n-BA	-	1	1	1	1	1
FA	1	-	1	1	2	2

5

## Beispiel 2

Zu dem verbleibenden Destillat (1049 g) aus Beispiel 1 wurden 1951 g einer 9 mol FA enthaltenden wäßrigen Lösung und 26 g 45%iges Trimethylamin (0,2 mol) gegeben und die Mischung 3 h bei 30°C gerührt. Darauf wurden 288 g n-Butyraldehyd (4 mol) hinzugefügt und die Mischung weitere 4 h bei 30°C gerührt. Danach wurde wie in Beispiel 1 beschrieben destillativ aufgearbeitet. Man erhielt 873 g Destillat, das wie in Beispiel 3 beschrieben weiter verarbeitet wurde, und 2441 g Sumpf (DMB-Lösung), der nach Hydrierung und Destillation analog Beispiel 1 ein Produkt folgender Zusammensetzung ergab:

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
20 Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage	Auswaage
g	28	3	3	11	429	10
mol	0,9	0,04	0,034	0,1	3,2	0,075

25

	bez. Einsatz	bez. Äquivalente im Hydrier austrag *)
30 Ausbeute (bez. n-BA):	80 %	92,7 %
Ausbeute (bez. FA):	71 %	84 %

## 35 Beispiel 3

Zu den 873 g Destillat aus Beispiel 2 wurden 2127 g einer 9 mol FA enthaltenden wäßrigen Lösung und 26 g 45%iges Trimethylamin (0,2 mol) gegeben und die Mischung wurde 3 h bei 30°C gerührt. Danach wurden 288 g n-Butyraldehyd (4 mol) hinzugefügt und weitere 4 h bei 30°C gerührt und anschließend wurde wie in Beispiel 1 angegeben destillativ aufgearbeitet. Man erhielt 1096 g Destillat, das wie in Beispiel 4 beschrieben weiter verarbeitet wurde und 2218 g DMB-Lösung die nach Hydrierung und Destillation folgende Produktzusammensetzung lieferte:

45

		20					höhere Kondensationsprodukte
		MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	
		GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage	Auswaage
Analysenmethode							
5	g	32	2,5	4	10	476	15
	mol	1	0,033	0,045	0,096	3,55	0,11

		bez. Einsatz	bez. Äquivalente im Hydrier austrag
Ausbeute (bez. n-BA):		88,7 %	92,5 %
Ausbeute (bez. FA):		78,8 %	84 %

## 15 Beispiel 4

Zu den 1096 g Destillat aus Beispiel 3 wurden zuerst 1904 einer 8,5 mol FA enthaltenden wäßrigen Lösung und 26 g 45%iges Trimethylamin (0,2 mol) gegeben und die Mischung 5 h bei 30°C gerührt. Danach wurden 288 g n-Butyraldehyd (4 mol) hinzugefügt und weitere 5 h bei 30°C gerührt. Nach destillativer Aufarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, erhielt man 1150 g Destillat, das weiter verarbeitet werden kann. Die als Sumpf anfallende 2164 g DMB-Lösung ergab nach Hydrierung und Destillation folgende Mengen Produkt:

		MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
		GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage	Auswaage
Analysenmethode							
30	g	35	2	2,5	15	482	20
	mol	1,1	0,027	0,03	0,14	3,6	0,15

		bez. Einsatz n-BA bzw. FA	bez. Äquivalente im Hydrier austrag
Ausbeute (bez. n-BA):		90 %	91,2 %
Ausbeute (bez. FA):		84,7 %	82 %

40 Kumuliert über Beispiele 1 bis 4 ergibt sich folgende Bilanz:

Einsatz n-BA	Einsatz FA	Einsatz NMe <sub>3</sub> (45 %ig)
1152 g (16 mol)	9558 g (36,5 mol)	104 g (0,79 mol)

45 im Destillat (zur Rückführung) verbleiben: 1,75 Äq. n-BA und 5,1 Äq. FA

## 21

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage	Auswaage
5 g	120,6	10,4	12	44,3	1762	53
mol	3,76	0,14	0,136	0,426	13,15	0,4
10			bez. Einsatz n-BA bzw. FA	bez. Umsatz n-BA bzw. FA		
Ausbeute (bez. n-BA):			82,2 %		92,3 %	
Ausbeute (bez. FA):			72 %		83,7 %	

- 15 Die folgenden Versuche wurden in einer Laborapparatur, wie sie schematisch in Zeichnung 3 dargestellt ist, durchgeführt. Die Laborapparatur bestand aus einer Kaskade aus 3 beheizbaren, durch die Überlaufrohre 37 und 38 miteinander verbundenen Rührkessel 34, 35 und 36, die ein Fassungsvermögen von jeweils 1000 ml hatten. Der Überlauf des Rührkessels 36 wurde direkt durch das Überlaufrohr 39 in den oberen Teil des Sambay-Verdampfers 40 geleitet und dort destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt und ein hochsiedendes Sumpfprodukt aufgetrennt. Das Kopfprodukt wurde über Leitung 41 nach Kondensation (nicht eingezeichnet) dem Nachreaktor 42, einem beheizbaren Rührkessel mit 500 ml Fassungsvermögen, zugeführt, von dem aus die flüssige Reaktionsmischung über das Überlaufrohr 43 direkt in den oberen Teil eines zweiten Sambay-Verdampfers 44 geleitet wurde. Im Sambay-Verdampfer 44 wurde das so erhaltene Reaktionsgemisch destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt und ein hochsiedendes Sumpfprodukt aufgetrennt und das Kopfprodukt über Leitung 45 nach Kondensation (nicht eingezeichnet) in den Rührkessel 34 der Kaskade zurückgeführt. Die Sumpfausträge der Sambay-Verdampfer 40 und 44 wurden über die Leitungen 46 und 47 abgezogen und zusammengeführt und über Leitung 48 in ein Sammelgefäß (nicht eingezeichnet) geleitet. Die so gesammelten Sumpfausträge wurden diskontinuierlich, wie in den Einzelbeispielen beschrieben, weiterverarbeitet. Der Rührkessel 34 wurde außer durch den Rückführstrom von Leitung 45 über die Leitungen 49 und 50 mit FA-Lösung und Amin-Katalysator  $\text{NR}_3$  beschickt. Die n-BA-Zufuhr erfolgte über Leitung 51 in den Rührkessel 35.

## 22

Beispiele 5 bis 7: Kontinuierliche Arbeitsweise

## Beispiel 5

5 Die Apparatur gemäß Zeichnung 3 wurde wie in Tabelle 1 beschrieben mit den Edukten beschickt und bei den angegebenen Temperaturen betrieben. Die Angaben für MMB, DMB und FA wurden mittels HPLC-Analyse bestimmt und in Gew.-% notiert.

10 Tabelle 1

	g/h	g in 24 h	MMB		DMB		FA	
			[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
n-BA	17	408						
15 FA	28,4	681,6						
H <sub>2</sub> O	66,3	1590						
NMe <sub>3</sub>	0,6	16,8						
H <sub>2</sub> O	1,55	37,2						
20 Rücklauf	204	4896						
Austrag Leitung 46	31,9	765						
Austrag Leitung 47	82	1969						
Σ Austräge Leitungen 46+47		2734	1,9	52,2	24,8	680	13	357
25 Ausbeute	bez. n-BA bez. FA		9 2,25		91 45,4		- 52,4	
Vorrichtung	R34	R35	R36	R42	S40	S44		
T [°C]	30	31	45	45	155	125		

30 R: Rührkessel S: Sambay-Verdampfer

Der Austrag aus Leitung 48 (2734 g) wurde gesammelt und diskontinuierlich bei Atmosphärendruck solange destilliert bis 1025 g Sumpf und 1709 g Destillat erhalten worden sind. Das leicht-

35 siedende Destillat, das 297 g Formaldehyd enthielt, wurde in den Rührkessel 34 zurückgeführt. Diese Menge Formaldehyd kann für die Bilanzierung von der in Tabelle 1 aufgeführten Menge abgezogen werden.

40

45

## 23

Die so erhaltenen vereinigten Sumpfprodukte wurden wie in Beispiel 1 angegeben hydriert und der Austrag destilliert:

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
5	Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage
	g	62	-	2,5	47	678
	mol	2,06	-	0,03	0,45	5,06
10	Ausbeute (bez. n-BA): 89,3 %			Ausbeute (bez. FA inkl. Rückführung): 78,9 %		

## Beispiel 6

Die Apparatur gemäß Zeichnung 3 wurde wie in Tabelle 2 beschrieben mit den Edukten beschickt und bei den angegebenen Temperaturen betrieben.

Tabelle 2

20		g/h		g in 24 h		MMB		DMB		FA	
						[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
	n-BA	25		600							
	FA	26,1		626,4							
	H <sub>2</sub> O	60,9		1462							
25	NMe <sub>3</sub>	1		24							
	H <sub>2</sub> O	1,2		28,8							
	Rücklauf	200		4800							
30	Austrag Leitung 46	39,5		947							
	Austrag Leitung 47	74,8		1794							
	Σ Austräge Leitungen 46+47			2741		2,4	65	37,2	1020	5,1	140
	Ausbeute	bez. n-BA				7,6		92,4		-	
		bez. FA				3		73,7		22	
35	Vorrichtung	R34		R35		R36	R42	S40	S44		
	T [°C]	35		35		50	40	155	125		

R: Rührkessel      S: Sambay-Verdampfer

40 Der Austrag aus Leitung 48 (2741 g) wurde kontinuierlich über einen Sambay-Verdampfer (150°C, Atmosphärendruck) gepumpt (15 ml/h). Es wurden 1506 g Sumpfprodukt und 1235 g Destillat erhalten. Das Destillat, das 105 g Formaldehyd enthielt, wurde in den Rührkessel 34 zurückgeführt. Diese Menge Formaldehyd ist für  
45 die Berechnung der Ausbeute von der in Tabelle 2 aufgeführten Menge abzuziehen.

## 24

Die so erhaltenen vereinigten Sumpfprodukte wurden wie in Beispiel 1 angegeben hydriert und der Austrag destilliert:

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
5						
	Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage
	g	38	-	5	60	1022
	mol	1,2	-	0,057	0,58	7,6
10						
	Ausbeute (bez. n-BA): 91,2 %			Ausbeute (bez. FA inkl. Rückführung): 87,4 %		

## Beispiel 7

- 15 Die Apparatur gemäß Zeichnung 3 wurde wie in Tabelle 3 beschrieben mit den Edukten beschickt und bei den angegebenen Temperaturen betrieben.

Tabelle 3

20		g/h	g in 24 h	MMB		DMB		FA	
				[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
	n-BA	50	1200						
	FA	62,5	1500						
25	H <sub>2</sub> O	187,5	4500						
	NMe <sub>3</sub>	1,64	39,4						
	H <sub>2</sub> O	2	48						
	Rücklauf	345	8280						
30	Austrag Leitung 46	104,2	2500						
	Austrag Leitung 47	199,4	4785						
	Σ Austräge Leitungen 46+47		7285	2,8	204	26,6	1936	7,7	560
	Ausbeute	bez. n-BA bez. FA		12 4		88 58,6		- 37,3	
35	Vorrichtung	R34	R35	R36	R42	S40	S44		
	T [°C]	34	37	46	50	165	140		

R: Rührkessel      S: Sambah-Verdampfer

- 40 Die gesammelten vereinigten Austräge aus den Leitungen 46 und 47 (7285 g) wurden mit 43 g 45%iger Trimethylaminlösung bei 40°C 3 h gerührt. Dadurch sank der Gehalt an MMB auf 1 %, der von DMB stieg auf 28,7 %. Anschließend wurde die Nachreaktionslösung kontinuierlich über einen Sambah-Verdampfer (150°C, Atmosphärendruck) gepumpt (15 ml/h). Es wurden 4027 g Sumpfprodukt und 3301 g Destillat erhalten. Das Destillat, das 480 g Formaldehyd enthielt, wurde in den Rührkessel 34 zurückgeführt. Diese Menge
- 45

## 25

Formaldehyd kann von der in Tabelle 3 aufgeführten Menge abgezogen werden.

Das so erhaltene Sumpfprodukt wurde wie in Beispiel 1 hydriert 5 und der Austrag destilliert.

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage	Auswaage
10 g	89	-	17,5	97	2010	67
mol	2,8	-	0,2	0,93	15	0,5

15 Ausbeute (bez. n-BA): 90 %

Ausbeute (bez. FA inkl. Rückführung): 88 %

## Beispiel 8

Für die Durchführung dieses Beispiels wurde die für die Beispiele 20 5 bis 7 verwendete Laborapparatur, wie schematisch in Zeichnung 4 dargestellt, umgebaut. Die umgebaute Laborapparatur bestand aus der bereits beschriebenen (Beispiele 5-7) Kaskade aus den Rührkesseln 34, 35 und 36 und den Überlaufrohren 37, 38 und 39 und dem Sambah-Verdampfer 40. Der Überlauf des Rührkessels 36 wurde 25 direkt durch das Überlaufrohr 39 in den oberen Teil des Sambah-Verdampfers 40 geleitet und dort destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt, das als Komponenten im wesentlichen n-BA, FA, EA, Wasser und Trimethylamin enthielt, und ein hochsiedendes Sumpfprodukt aufgetrennt. Das Kopfprodukt wurde kontinuierlich 30 über Leitung 52 nach Kondensation (nicht eingezeichnet) in den Rührkessel 34 zurückgeführt. Das hochsiedende Sumpfprodukt aus dem Sambah-Verdampfer 40 wurde kontinuierlich über Leitung 53, nach Zugabe frischen Trimethylamin-Katalysator (45%ige wäßrige Lösung) über Leitung 54 dem Nachreaktor 55, einem beheizten mit 35 Füllkörpern (2,5 mm Raschig-Ringe) befüllten Rohrreaktor mit einem Leervolumen von 1000 ml, zugeführt. Der Austrag des Nachreaktors 55 wurde kontinuierlich über Leitung 56 in den oberen Teil des Sambah-Verdampfers 44 gegeben und dort destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt, das im wesentlichen aus EA, FA, 40 Trimethylamin und Wasser bestand, und ein hochsiedendes Sumpfprodukt aufgetrennt. Das leichtsiedende Kopfprodukt wurde kontinuierlich über Leitung 57, nach Kondensation (nicht eingezeichnet) in den Rührkessel 34 zurückgeführt, wohingegen das hochsiedende Sumpfprodukt über Leitung 58 im Sammelgefäß 59 gesammelt 45 und von dort über Leitung 60 für die nachfolgende Hydrierung entnommen wurde. Außer mit den Rückführströmen von Leitung 52 und Leitung 57 wurde der Rührkessel 34 über die Leitungen 49 bzw. 61

mit frischer FA-Lösung bzw. n-BA und über Leitung 50 mit frischem Trimethylamin-Katalysator in Form einer 45%igen wäßrigen Lösung kontinuierlich beschickt.

- 5 Die zugeführten Mengen an Edukten und Katalysator sind ebenso wie die Mengen der Austräge von Sumpfprodukt aus den Sambay-Verdampfern 40 und 44 und die Zusammensetzung des letztgenannten Austrags in Tabelle 4 aufgelistet. Die Gehalte an MMB, DMB und FA wurden mittels HPLC bestimmt und sind in Gew.-% angegeben. Die in
- 10 den einzelnen Rührkesseln und Sambay-Verdampfern angewandte Temperatur findet sich ebenfalls in Tabelle 4. Die Destillation in den Sambay-Verdampfern wurde bei Atmosphärendruck ausgeführt.

Tabelle 4

15

	Zufuhr über Leitung:		g/h		g in 24 h		MMB		DMB		FA	
							[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
	61	n-BA	50		1200							
20	49	FA	57,3		1275							
		H <sub>2</sub> O	133,5		3208							
	50	NMe <sub>3</sub>	1,02		24,5							
		H <sub>2</sub> O	1,25		30							
	54	NMe <sub>3</sub>	1,02		24,5							
		H <sub>2</sub> O	1,25		30							
25		Sumpfaustrag S40	500		12000							
		Sumpfaustrag S44	245,3		5888		0,5	29	35,5	2090	7	415
30		Ausbeute bez. n-BA					1,7		95			
		bez. FA					0,62		69		30,2	
	Vorrichtung	R34	R35	R36	R55	S40	S44					
	T [°C]	35	50	60	55	140	140					

R: Rührkessel      S: Sambay-Verdampfer

35

Das Sumpfprodukt aus dem Sammelgefäß 59 wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, hydriert und der Austrag destilliert:

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	Diol	TMP	höhere Kondensationsprodukte
40						
	Analysenmethode	GC	GC	GC	Auswaage	Auswaage
	g	445	-	10	40	2077
	mol	13,9	-	0,11	0,4	15,5
45						
	Ausbeute (bez. n-BA):	93 %			Ausbeute (bez. FA):	68 %

## Patentansprüche

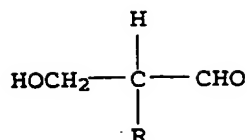
1. Verfahren zur Herstellung von Polymethylolverbindungen der  
5 Formel I



- 10 in der R eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, durch Kondensation von Aldehyden mit 2 bis 24 C-Atomen mit Formaldehyd unter Verwendung von tertiären Aminen als Katalysator zu Verbindungen der  
15 Formel II

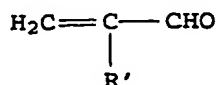


- 20 in der R die obengenannte Bedeutung hat und deren Hydrierung dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation stufenweise durchführt, wobei man
- 25 a) in einer ersten (Reaktions-)Stufe die Aldehyde mit 2 oder mehr C-Atomen mit der 2- bis 8-fachen molaren Menge Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator umsetzt,
- 30 b) in einer zweiten (Trenn-)Stufe entweder das Reaktionsgemisch in einen überwiegend die Verbindungen der Formel II enthaltenden Sumpf und einen aus überwiegend nicht umgesetzten oder teilumgesetzten Ausgangsmaterialien bestehenden Destillatstrom trennt,  
35 der in die erste Stufe zurückgeführt wird, oder das Reaktionsgemisch aus der ersten Stufe mittels einer Phasenscheidevorrichtung in eine wäßrige und eine organische Phase trennt und die organische Phase in die erste Stufe zurückführt und
- 40 c) in einer dritten (Nachreaktions-Destillations-)Stufe den Sumpf der zweiten Stufe oder die in der zweiten Stufe durch Phasenscheidung erhaltene wäßrige Phase einer katalytischen und/oder thermischen Behandlung unterwirft,  
45 dabei die unvollständig methylolierte Verbindung der Formel III



III,

in die entsprechende Verbindung der Formel II und in die entsprechende Methylenverbindung der Formel IV



IV,

in der R' Wasserstoff ist oder die oben für R genannte Bedeutung hat, überführt, das so erhaltene Reaktionsgemisch destilliert und das Kopfprodukt dieser Destillation, das eine Verbindung der Formel IV und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält, in die erste Stufe zurückführt

und in an sich bekannter Weise das im wesentlichen die Verbindung der Formel II enthaltende Sumpfprodukt dieser Destillation zu dem entsprechenden Endprodukt der Formel I hydriert.

25

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die rückgeführten Destillate oder die aus Stufe b) rückgeführte organische Phase, sofern sie wesentliche Mengen der Methylenverbindung der Formel IV enthalten, einer Vorreaktion mit Formaldehyd und tertiärem Amin unterwirft, ehe sie in Stufe a) mit dem entsprechenden Aldehyd mit 2 bis 24 C-Atomen in Kontakt gebracht werden.

30

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Destillat der Stufe b) einer thermischen Nachreaktion unterwirft und erneut destilliert oder gegebenenfalls nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation das letzte Destillat in die Stufe a) zurückführt.

35

40 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Propionaldehyd oder n-Butyraldehyd zu Trimethylolpropan bzw. Trimethylolpropan umsetzt.

40

45 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetaldehyd zu Pentaerythrit umsetzt.

45

29

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung kontinuierlich durchführt.
- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator tertiäre Amine in einer solchen Menge verwendet, daß sich im Reaktionsgemisch ein pH-Wert von 5 bis 12 einstellt.
- 10 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Trimethylamin als Katalysator verwendet.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe c) den gleichen Katalysator wie in Stufe a) verwendet.
- 15 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe a) anstelle eines Aldehyds mit 2 bis 24 C-Atomen oder zusätzlich die entsprechende Verbindung der Formel IV als Frischzulauf einspeist.
- 20 11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Stufe einen Rohrreaktor oder eine Rührkesselkaskade verwendet.
- 25 12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe c) einen Rohrreaktor oder eine Rührkesselkaskade verwendet.

30

35

40

45

FIG.1

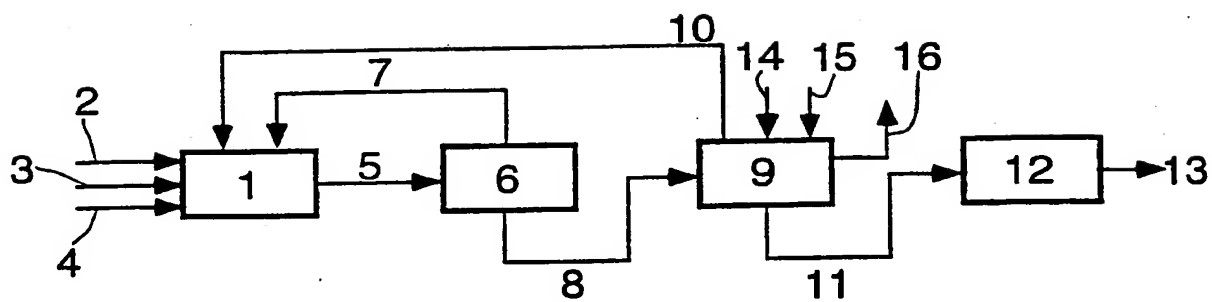


FIG.2

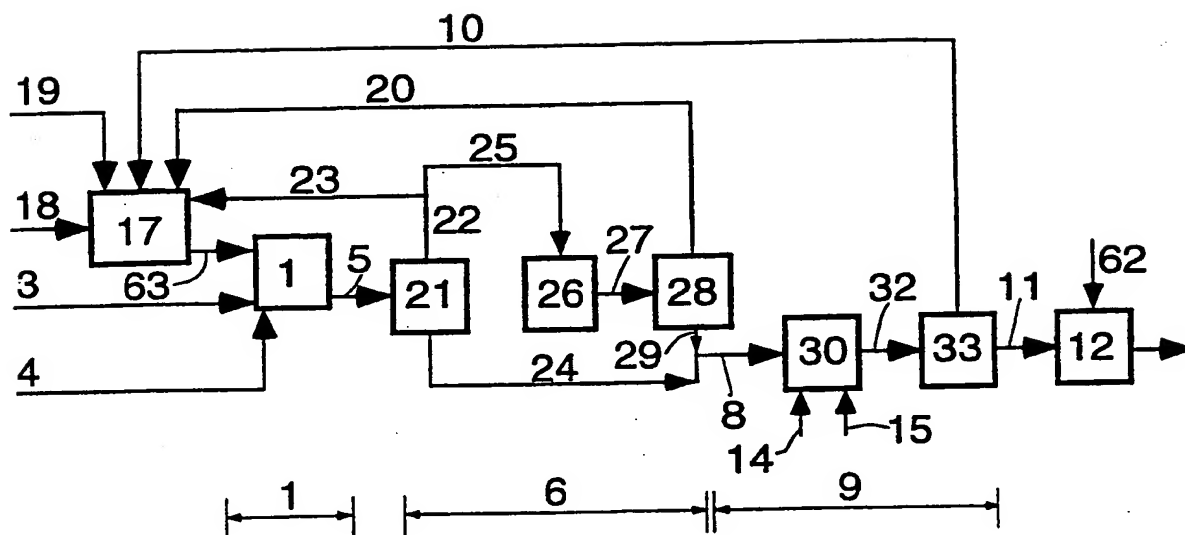


FIG.3

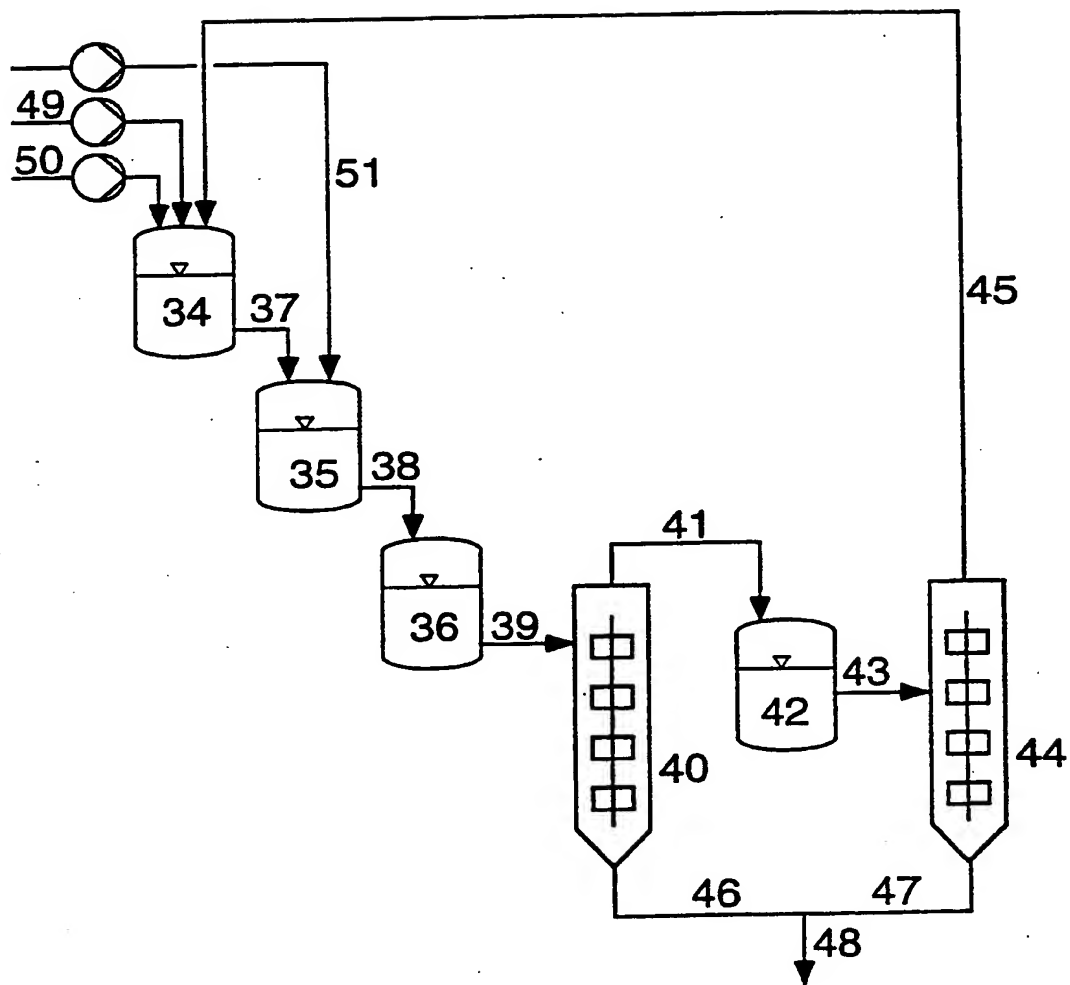
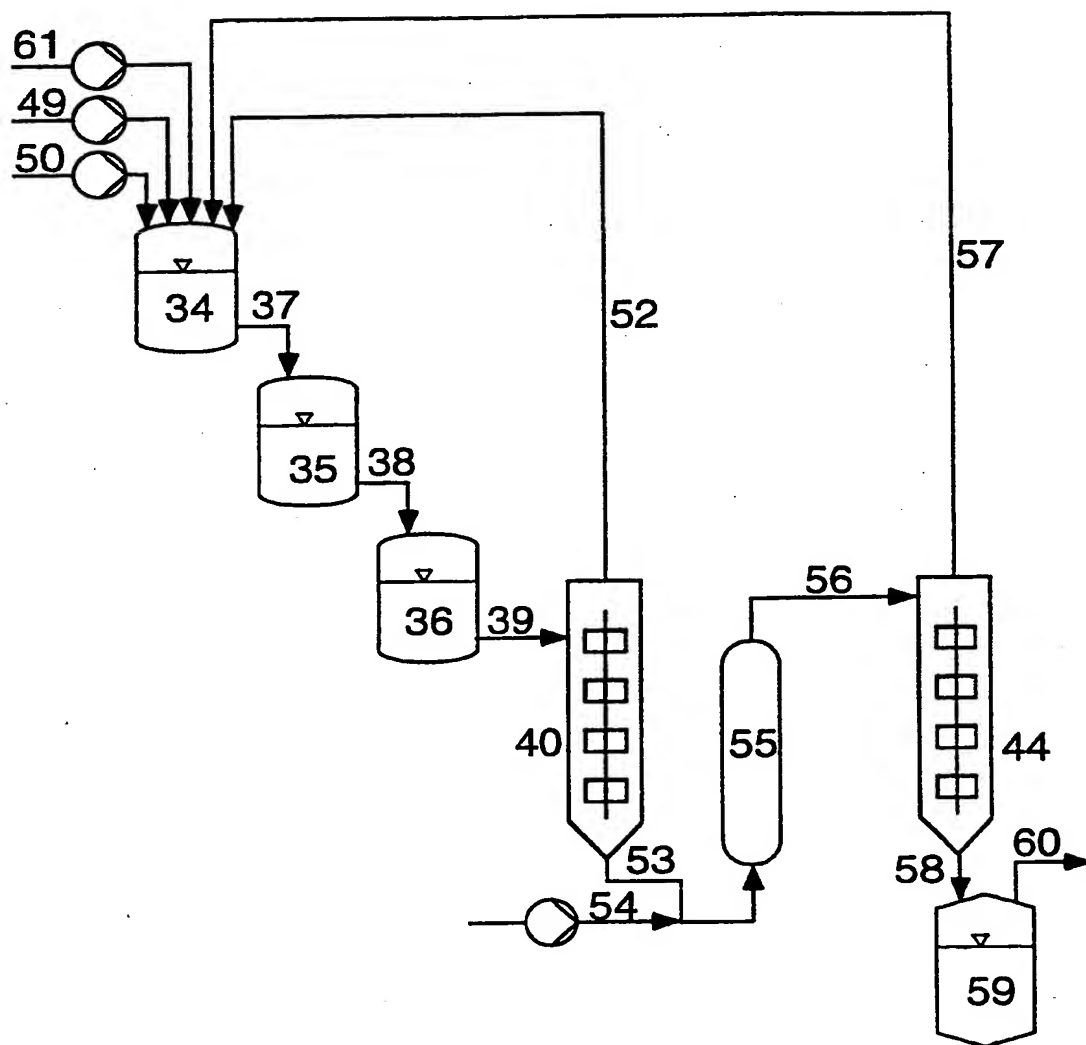


FIG.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/EP 97/06776

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C45/75 C07C47/19 C07C29/141 C07C31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 142 090 A (BASF) 22 May 1985 cited in the application see the whole document	1
A	DE 19 52 738 A (VEB LEUNA-WERKE WALTER ULBRICHT) 9 July 1970 see the whole document	1
A	DE 25 07 461 A (BASF) 2 September 1976 cited in the application see the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1998

Date of mailing of the international search report

20/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06776

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0142090	A	22-05-1985	DE 3340791 A	23-05-1985
			DE 3472099 A	21-07-1988
			JP 1764788 C	28-05-1993
			JP 4055181 B	02-09-1992
			JP 60112729 A	19-06-1985
			US 4594461 A	10-06-1986
DE 1952738	A	09-07-1970	NONE	
DE 2507461	A	02-09-1976	BE 838754 A	20-08-1976
			FR 2301505 A	17-09-1976
			GB 1535826 A	13-12-1978

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06776

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C45/75 C07C47/19 C07C29/141 C07C31/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 142 090 A (BASF) 22.Mai 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1
A	DE 19 52 738 A (VEB LEUNA-WERKE WALTER ULBRICHT) 9.Juli 1970 siehe das ganze Dokument	1
A	DE 25 07 461 A (BASF) 2.September 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12.Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0142090 A	22-05-1985	DE 3340791 A	23-05-1985
		DE 3472099 A	21-07-1988
		JP 1764788 C	28-05-1993
		JP 4055181 B	02-09-1992
		JP 60112729 A	19-06-1985
		US 4594461 A	10-06-1986
DE 1952738 A	09-07-1970	KEINE	
DE 2507461 A	02-09-1976	BE 838754 A	20-08-1976
		FR 2301505 A	17-09-1976
		GB 1535826 A	13-12-1978